

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-141617

(43)Date of publication of application : 17.05.2002

(51)Int.Cl.

H01S 5/343
H01L 33/00

(21)Application number : 2000-338760

(71)Applicant : SHARP CORP

(22)Date of filing : 07.11.2000

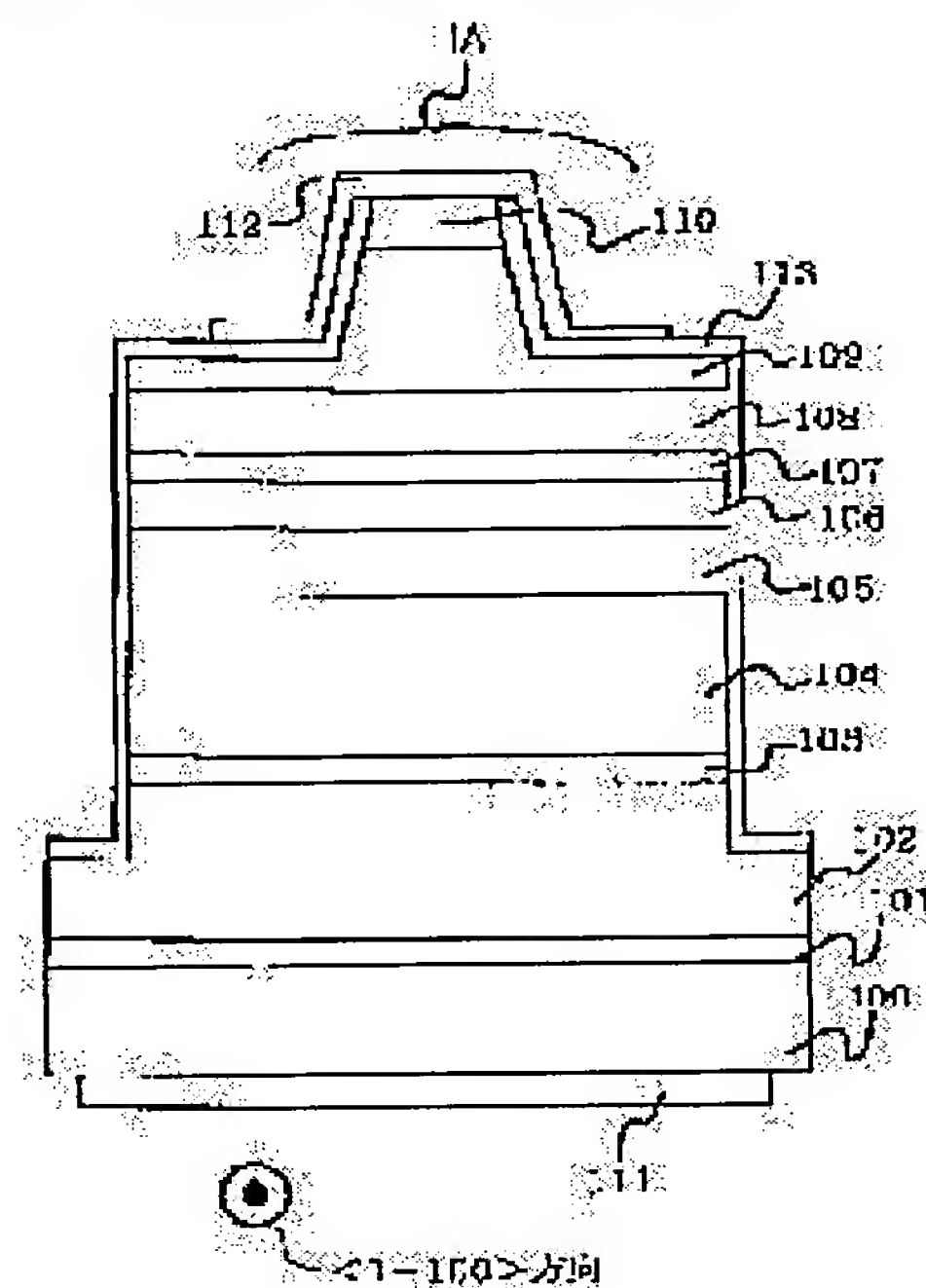
(72)Inventor : TSUDA YUZO
ITO SHIGETOSHI

(54) NITRIDE SEMICONDUCTOR LIGHT EMITTING ELEMENT AND OPTICAL DEVICE COMPRISING IT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a nitride semiconductor light emitting element having an emission wavelength of shorter than 450 nm in which the threshold current density is reduced while enhancing emission efficiency.

SOLUTION: The nitride semiconductor light emitting element has a nitride semiconductor multilayer structure formed on a nitride semiconductor substrate 100 or a pseudo GaN substrate while including an emission layer 106 comprising an $\text{In}_a\text{Ga}_{1-a}\text{N}_{1-x-y-z}\text{As}_x\text{PySb}_z$ ($0 < a \leq 0.25$; $0 < x+y+z \leq 0.15$) well layer and an $\text{In}_b\text{Ga}_{1-b}\text{N}$ ($1 \times 10^{-4} \leq b \leq 1.5 \times 10^{-1}$) barrier layer between p-type layers 107-110 and n-type layers 102-105.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the
examiner's decision of rejection or application
converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of
rejection][Date of requesting appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of extinction of right]

3
0 < x + y + z ≤ 0.15) 井戸層とこれに接するInGaInN障壁層とを含む発光層を含む窒化物半導体積層構造が窒化物半導体基板または擬似GaN基板上に形成されていて、かつ発光波長が450nmより短いことを特徴としている。

【0009】ここで、光を発する作用を生じる発光層は量子井戸層と障壁層とを含んでおり、量子井戸層は障壁層に比べて小さなエネルギーギャップを有している。

10 【0010】基板の貫通転位密度はエッチピットの測定で $7 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下であることが好ましい。

【0011】InGaInN障壁層中でIII族元素におけるIn組成比は、 1×10^{-4} 以上で 1.5×10^{-1} 以下であることが好ましい。

【0012】発光層中において、少なくとも障壁層はSi、O、S、C、Ge、Zn、Cd、およびMgから選択された不純物を $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ 以上で $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ 以下の総添加量で含んでいることが好ましい。

【0013】発光層中で障壁層と交互に積層された井戸層の数は、2層以上で10層以下であることが好ましい。また、井戸層の厚さは、0.4nm以上で20nm以下であることが好ましい。さらに、障壁層の厚さは、1nm以上で30nm以下であることが好ましい。

【0014】InGaInN障壁層中にAs、P、およびSbの組成比は、互いにほぼ等しいことが好ましい。

【0015】以上のような窒化物半導体発光素子は、光情報読出装置、光情報書き込み装置、光ピックアップ装置、レーザプリンタ装置、白色光源装置などの種々の光学装置において好ましく用いられ得るものである。

30 【0016】

【発明の実施の形態】まず本発明の原理などについて説明し、その後に本発明による種々の実施例について説明する。

【0017】(本発明の原理) 窒化物半導体基板または擬似GaN基板以外の他の種類の基板上に窒化物半導体膜を形成すれば、その膜中の貫通転位密度が高くなる。たとえば、サファイア基板またはSiC基板上に成長させた窒化物半導体膜において、エッチピットで測定した貫通転位密度は、約 $4 \times 10^8 / \text{cm}^2$ 以上であった。ここで、貫通転位密度の測定として、リン酸：硫酸=1:3のエッチング液(液温250℃)にエピウエハを10分間浸し、そのウエハのエピタキシャル層表面に形成されたピット密度が測定された。このような窒化物半導体基板(擬似GaN基板を含む)以外の基板上において、InGaInN障壁層/InGaInN障壁層を含む発光層を成長させた場合、以下のような問題が生じる。

【0018】すなわち、InGaInN障壁層中の貫通転位密度が高ければ、その転位周辺にInの偏析が生じる。そして、貫通転位周辺では、偏析したIn組成比がIn

は、InGaInN井戸層に接して形成されるInGaN障壁層のIn偏析(In濃度分離)を低減することが必要である。

【0025】なお、以上においては説明を簡略化するためにInGaInN井戸層を例にとつて述べられたが、InGaN中のNの一部がAs、P、またはSbの少量くともいづれかで置換された井戸層においても同様である。ただし、InGaInN井戸層、InGaNAs井戸層、およびInGaInNb井戸層は、それぞれ以下のような異なる特徴をも有する。

【0026】すなわち、InGaInN井戸層においては、P、As、およびSbのうちでNの原子半径(共有結合半径)に最も近い半径を有するPを添加しているの

で、AsやSbに比べてその井戸層中のV族元素格子位置においてNの代わりにPが取込まれやすい。したがって、InGaInN結晶中にPを添加しても、その井戸層結晶性を損なうことがない。

【0027】InGaInNb井戸層中のSb原子はP、As、およびSbのうちで最も大きな原子半径を有することから、揮発性の高いN原子が井戸層中から抜け出

20 ことを防止するように作用し得る。このようなN原子の抜けの防止によって、井戸層の結晶性を向上させることができる。

【0028】InGaInNAs井戸層においては、P、As、およびSbのうちで中間の原子半径を有するAsを

30 添加しているの、InGaInN井戸層とInGaN井戸層との両方の特徴を含んでおり、最も好ましい井戸層ともいえる。

【0029】本発明においては、まず、井戸層中のIn組成比とAs、P、およびSbまたはSbの組成比とを最

適範囲内に調整することによって、井戸層中におけるIn濃度分離または結晶系分離を極力低減させる。さらに、InGaN障壁層のIn偏析(In濃度分離)を抑制する

ために、第1には、窒化物半導体基板または擬似GaN基板を用いることによってエピタキシャル成長層中の貫

通転位密度を低減させて、InGaN障壁層のIn偏析を低減させる。第2に、InGaN障壁層中のIn組成比を最適範囲内に調整することによって、In偏析の低

40 減を図る。第3には、InGaN障壁層内に均一に分布させた不純物によってInを補う、これによつて貫通転位周辺にInが偏析することを低減させる。

【0030】(井戸層の組成比) InGaInN

1-x-y-zAsxPySbz井戸層中のInによる濃度分離は、それがわずかであれば電子とホールのキャリアを局

在化させて発光効率の向上をもたらす。しかしながら、In組成比aが高くなりすぎれば、Inによる濃度分離の度合いが大きくなりすぎて、かえって発光効率が低下

する。また、このような過剰のInによる濃度分離は、As、P、およびSbまたはSbによる濃度分離を促進さ

せ、ひいてはAs、P、およびSbによる結晶系分離を引き起す。したがって、その井戸層中のIn組成比aを最適範囲内に調整することが必要である。

【0031】すなわち、InGaInN-x-y-zAsxPySbz井戸層のIII族元素中でIn組成比aは0.1%以上で25%以下であることが好ましく、0.1%以上で10%以下であることがさらに好ましい。In組成比aが0.1%未満になれば、電子とホールのキャリアの局在化による発光効率の向上が期待できなくなる可能性がある。他方、In組成比aが25%以下でさらに10%以下になれば、過剰なInによる濃度分離の影響を小さくすることができ

【0032】さらに、InGaInN-x-y-zAsxPySbz井戸層中のAs、P、およびSbまたはSbの総和の組成比x+y+zは、0.01%以上で15%以下であることが好ましく、0.1%以上で9%以下であることがより好ましい。なぜならば、この総和の組成比x+y+zが0.01%より小さくなれば、その井戸層にAs、P、およびSbが含まれたことによる効果(しきい値電流密度の低減または発光強度向上)が期待されにくくなるからである。他方、総和の組成比x+y+zが15%より高くくなれば、As、P、およびSbまたはSbによる濃度分離が生じて、さらに結晶系分離に移行し得るからである。他方、総和の組成比x+y+zが0.1%以上になれば、その井戸層中にAs、P、およびSbまたはSbが含まれたことによる効果が顕著に現われ始める。また、総和の組成比x+y+zが9%以下であれば、井戸層内でAs、P、およびSbまたはSbによる相分離が多少生じて、発光素子の発光効率の低下にそれほど大きく影響しないので好ましい。

【0033】なお、InGaInN-x-y-zAsxPySbz井戸層におけるAs、P、およびSbの組成比x、y、およびzはさらに、目的とする発光波長(レーザ発振波長も含む)に応じてIn組成比aをも考慮して調整される。上述のように、本発明は、光情報記録装置や白色光源装置などへの利用のために、450nmより短い発光波長を有する発光効率の高い窒化物半導体発光素子(半導体レーザ素子においてはしきい値電流密度が小さく、発光ダイオード素子においては発光強度が高い)を提供することを目的としている。ここで、InGaInN-x-y-zAsxPySbz井戸層がたとえば後で示されている表1または表2における組成近傍で形成されれば、およそその目的とする発光波長の窒化物半導体発光素子が作製され得る。

【0034】(発光素子を成長させる基板について) InGaN障壁層中でInが貫通転位周辺部に偏析することとを防止するために、発光層中の貫通転位密度の低減を試みた。このための具体的な方策として、発光層を成長させるための基板を選択した。

【0035】本発明者らが種々の基板を試みた結果の知

見によれば、窒化物半導体基板が好ましく、GaN基板が特に好ましい。窒化物半導体基板上に成長させた窒化物半導体膜の貫通転位密度はエッチピット測定で約 $5 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下であった。これは、従来の窒化物半導体発光素子の基板として使用されているサフアリア基板やSiC基板の貫通転位密度の約 $4 \times 10^8 / \text{cm}^2$ よりも小さい値である。なお、エッチピット密度はエビウエハのエピタキシャル層表面のピット密度を測定しているもので、厳密には発光層中の欠陥密度を測定しているわけではないが、そのようなエッチピット密度が高ければ発光層中の欠陥密度もほぼ比例して高くなるので、エッチピット密度の測定は発光層中の欠陥密度の指標となり得る。

【0036】窒化物半導体基板の材料としては、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_z\text{N}_2\text{N}$ ($0 \leq x \leq 1; 0 \leq y \leq 1; 0 \leq z \leq 1; x+y+z=1$) を好ましく用いることができる。たとえば、GaN基板は、その他の窒化物半導体基板に比べて製造方法が容易であり、生産性に優れているので好ましい。窒化物半導体レーザの場合、垂直横モードの単峰化のためにはクラッド層よりも屈折率の低い層がそのクラッド層の外側に接している必要がある。そのため、 AlGaIn 基板を用いることが好ましい。また、 $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{In}_z\text{N}_2\text{N}$ 基板において、窒素元素のうちの約10%以下がAs、P、および/またはSbで置換されてもよい(ただし、基板の六方晶系が維持されることが前提である)。さらに、基板中には、Si、O、Cl、S、C、Ge、Zn、Cd、Mg、および/またはBeがドープされている。n型窒化物半導体基板において、これらのドーピング剤のうちで、Si、O、Clが特に好ましい。さらにまた、窒化物半導体基板の主となる結晶面方位はC面(0001)の他に、A面(11-20)、R面(1-102)、M面(1-100)、または(1-101)面であってよい。また、これらの面方位から2°以内のオフ角度を有する基板であれば、その表面モロロジーが良好であって好ましい。

【0037】上述のような窒化物半導体基板に次いで好ましい基板として、擬似Ga_{1-x}N₂N基板を用いることができる。この擬似Ga_{1-x}N₂N基板の製造方法などについては、実施例2において詳細に述べられる。擬似Ga_{1-x}N₂N基板上に成長した窒化物半導体膜中の貫通転位密度は、最も少ないエッチピット密度の領域で約 $7 \times 10^7 / \text{cm}^2$ 以下であった。これは、窒化物半導体基板上に成長した窒化物半導体膜の貫通転位密度と同様の値である。しかし、擬似Ga_{1-x}N₂N基板は、貫通転位密度の低い領域と高い領域が混在しているので、窒化物半導体基板を用いた場合に比べて発光素子の歩留まりを低下させる傾向になる。他方、擬似Ga_{1-x}N₂N基板は、窒化物半導体基板に比べて大面積のものを安価に製造しやすいという利点を有している。

【0038】上述のような窒化物半導体基板または擬似

GaN基板を用いて成膜することによって、その膜中の貫通転位密度が従来のサフアリア基板またはSiC基板上に成長した膜に比べて低減し、 InGaIn 、 $\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x\text{PySb}_2$ ($0 < x \leq 0.25; 0 < y + z \leq 0.15$) 井戸層/ InGaIn N降壁層を含む発光素子の発光半値幅の低減に伴う発光強度の向上と大きい電流密度の低減を得ることができる(図10と図11を参照)。

【0039】(InGaIn N降壁層中のIn組成比bについて) 窒化物半導体基板または擬似Ga_{1-x}N₂N降壁層に成長させた $\text{InGaIn}_{1-x}\text{PySb}_2$ ($0 < a \leq 0.25; 0 < x + y + z \leq 0.15$) 井戸層/ InGaIn N降壁層を含む発光層における InGaIn N降壁層のIn組成比bに依存するIn相分離(濃度分離)の度合いと発光強度の変化について、図9を参照しつつ説明する。

【0040】図9において横軸は InGaIn N降壁層のIn組成比bを表わし、縦軸は InGaIn N降壁層中のIn相分離の度合い(%)を表わし、そして右縦軸は InGaIn N降壁層を用いて成長させた発光層の発光強度を表わしている。ここで、図9における発光層は、 $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{No}_{.98}\text{As}_{0.02}\text{PySb}_2$ / InGaIn N降壁層を含む発光層の発光強度を表わしている。そして、この発光層の発光強度は $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{No}_{.98}\text{As}_{0.02}\text{PySb}_2$ / InGaIn N降壁層を用いて成長させた発光層の発光強度に比べて約3%程度になり、そしてbが 2.0×10^{-1} になれば、In相分離が約6%以上になっている。

【0041】図9によれば、In組成比bが 1×10^{-4} 〜 1×10^{-2} 程度の範囲ではIn相分離の度合いに変化がなく、bが 1×10^2 を超えたあたりからIn相分離が徐々に増え始め、bが 1.5×10^{-1} のときにIn相分離が約3%程度になり、そしてbが 2.0×10^{-1} になれば、In相分離が約6%以上になっている。

【0042】次に、図9の発光強度を参照すれば、In組成比bが 1×10^{-4} 以上で 1.5×10^{-1} 以下の範囲内であれば、発光強度は $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{No}_{.98}\text{As}_{0.02}\text{PySb}_2$ / InGaIn N降壁層に比べて強い(すなわち規格化された発光強度が1よりも大きい)。さらに好ましいIn組成比bの範囲は、 1×10^{-3} 以上で 1×10^{-1} 以下である。

【0043】In組成比bが 1×10^{-4} 〜 1×10^{-3} 程度の範囲では、In相分離がほとんど生じていないにもかかわらず、bが 1×10^{-3} 〜 1×10^{-1} 程度の場合に比べて発光強度が小さい。しかしながら、この発光強度は、Ga_{1-x}N₂N降壁層を含む発光層に比べて強い。これに関連しては、その理由が必ずしも明らかではないが、降壁層中にInが含まれることによって、そのIn原子が揮発性の高いN原子を捕らえ、その降壁層の結晶性がいくぶん向上しているのではないかと考えられる。In組成比

bが 1×10^{-4} 以上で 1.5×10^{-1} 以下の InGaIn N降壁層を含む $\text{InGaIn}_{1-x}\text{PySb}_2$ / InGaIn N降壁層を含む InGaIn N降壁層を含む InGaIn N降壁層に比べて発光強度の面で優れているといえる。

【0044】他方、In組成比bが 1×10^{-1} よりも大きくなれば発光強度が減少し始め、 2×10^{-1} になれば発光強度が1以下となる。これは、In組成比bが高くなるにつれて、In相分離の度合いが大きくなって、井戸層中のAs、P、またはSbによる相分離(濃度分離)または結晶系分離のために発光強度が減少するものと考えられる。図9から、1よりも大きい発光強度が得られるIn相分離の度合いは、6.5%よりも小さく、好ましくは約3%以下であることがわかる。

【0045】In組成比bが 1×10^{-4} 以上で 1.5×10^{-1} 以下の InGaIn N降壁層を含む発光層の発光半値幅は、bが 2×10^{-1} の場合に比べて約10%〜15%程度まで減少していた。

【0046】以上のことから、窒化物半導体基板または擬似Ga_{1-x}N₂N基板上で成長させた $\text{InGaIn}_{1-x}\text{PySb}_2$ / InGaIn N降壁層/ InGaIn N降壁層を含む発光層において好ましいIn組成比bの下限値は 1×10^{-4} 以上で、好ましくは 1×10^{-3} 以上である。他方、In組成比bの上限値は 2×10^{-1} 未満で、 1.5×10^{-1} 以下であることが好ましく、 1×10^{-1} 以下であることがさらに好ましい。

【0047】なお、図9においては $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{No}_{.98}\text{As}_{0.02}\text{PySb}_2$ / InGaIn N降壁層を含む発光層について述べられたが、これ以外にも本発明の要件を満たす発光層であれば、図9に示す降壁層のIn組成比bと発光強度およびIn相分離度合いとの関係と同様の関係を得ることができる。

【0048】 InGaIn N降壁層のIn組成比bが $\text{InGaIn}_{1-x}\text{PySb}_2$ / InGaIn N降壁層のIn組成比aとほぼ等しければ、それは製造方法上で非常に好ましい。なぜならば、発光層を作製する際に、一定のIn供給量のもとで、As、P、またはSbを添加するだけで井戸層を作製でき、添加しなければ降壁層が作製できるからである。このよう作製法は、界面の急峻性がより向上する方向にも寄与する。

【0049】(発光層中への不純物の添加について) InGaIn N降壁層中に適当な不純物を添加すれば、その不純物は降壁層内に均一に分布する。このような不純物は、貫通転位と同様にInをトラップするように作用する。しかし、不純物は均一に分布するので、貫通転位と異なって、Inの屈折を弱めることができる。適当な不純物は、たとえばSi、O、S、C、Ge、Zn、Cd、およびMgから選択することができる。また、不純物の添加量は、その総添加量が 1×10^{16} 〜 $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ の範囲内であればよく、複数種の不純物が添加

されてもよい。不純物の総添加量が $1 \times 10^{16} / \text{cm}^3$ よりも少なければ、不純物の分布密度が小さくなり、十分にInをトラップすることができないので好ましくない。他方、不純物の総添加量が $1 \times 10^{20} / \text{cm}^3$ よりも多ければ、不純物を添加すること自体による結晶欠陥密度が増大し、逆に発光強度の低下をもたらし始めるので好ましくない。

【0050】なお、不純物は井戸層と降壁層の両方に添加してもよいし、井戸層と降壁層のどちらか一方のみに添加してもよい。しかし、本発明者らの知見によれば、 InGaIn N降壁層のみに不純物を添加することが最も好ましい。なぜならば、井戸層中のAs、P、またはSbによる濃度分離または結晶系分離は、 InGaIn N降壁層のIn屈折に起因して生じると考えられるからである。井戸層と降壁層の両方に不純物を添加する場合、井戸層中にも不純物を添加することによって確かに井戸層中の濃度分離や結晶系分離が弱められるが、その不純物添加による井戸層中の光吸収(利得損失)の不利益も生じ始める。したがって、井戸層中に不純物を添加する場合には、前述の総添加量の範囲内で慎重に調整する必要がある。

【0051】(井戸層の層数について) 本発明によつて、 $\text{InGaIn}_{1-x}\text{PySb}_2$ / InGaIn N降壁層/ InGaIn N降壁層/ InGaIn N降壁層/ InGaIn N降壁層の界面急峻性を改善することができる。すなわち、井戸層と降壁層の複数層からなる良好な多重量子井戸構造を作製することが可能であり、多重量子井戸構造を構成する多層積層構造によって井戸層と降壁層との界面急峻性が損なわれることはない。したがって、多重量子井戸構造から得られる発光特性も好ましいものである(界面急峻性が改善されたことによって発光半値幅が減少し、発光強度が向上する)と期待される。

【0052】そこで、本発明による発光層を用いた多重量子井戸レーザダイオードに関して、井戸層の数とレーザしきい値電流密度との関係を調べ、それに対する基板の影響も調べた。

【0053】図10は、 $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{No}_{.99}\text{As}_{0.01}\text{PySb}_2$ / $\text{In}_{0.05}\text{Ga}_{0.95}\text{No}_{.95}\text{N}$ 降壁層を含む発光層中の井戸層の数とレーザしきい値電流密度との関係を示している。このグラフ中の●印は、Ga_{1-x}N基板(窒化物半導体基板)としての一例を用いた場合のレーザしきい値電流密度を表わし、○印は従来のサフアリア基板(窒化物半導体基板以外の基板としての一例)を用いた場合を表わしている。

【0054】図10によれば、従来のサフアリア基板を用いた場合に比べて、Ga_{1-x}N基板上のレーザダイオード素子において、しきい値電流密度が低くなっていることがわかる。これは、Ga_{1-x}N基板を用いたことによって降壁層中の貫通転位密度が減少してIn屈折が低減された

ことによるIn_{0.05}Ga_{0.95}No_{0.99}As_{0.01}井戸層／I_{0.05}Ga_{0.95}N障壁層の界面急峻性の改善と、その井戸層中のAsによる濃度分離または結晶系分離が低減された効果であると考えられる。

【0055】さらに、図10からわかるように、Ga_{0.99}As_{0.01}井戸層に成長させられたレーザダイオード素子は、井戸層の数が10層以下のときに8kA/cm²以下のしきい値電流密度で室温連続発光が可能である。発振しきい値電流密度をさらに低減するためには、2層以上で6層以下であることが好ましい。すなわち、本発明によって、良好な多重量子井戸構造を作製できることがわかる。

【0056】なお、擬似Ga_{0.99}N基板を用いた場合における井戸層の数としきい値電流密度との関係は、図10中のGa_{0.99}N基板（窒化物半導体基板の一例）の場合とほぼ同じである。ただし、擬似Ga_{0.99}N基板は、その貫通転位密度の低い領域と高い領域が混在しているもので、窒化物半導体基板を用いた場合に比べて発光素子の歩留まりが少し低下する。しかし、擬似Ga_{0.99}N基板は、窒化物半導体基板に比べて大面積のものを安価に作製しやすいという利点がある。また、図10の関係はIn_{0.05}Ga_{0.95}No_{0.99}As_{0.01}井戸層／In_{0.05}Ga_{0.95}N障壁層を含む発光層に限らず、In_{0.05}Ga_{0.95}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z（0<a≤0.25；0<x+y+z≤0.15）井戸層／In_{0.05}Ga_{0.95}N障壁層（1×10⁻⁴≤b≤1.5×10⁻¹）障壁層を含む発光層であれば同様の効果を得ることが可能である。さらに、スーパーミネラセンダイオード素子において、図11と同様の効果が得られる。

【0057】次に、本発明による多重量子井戸を含む発光層を用いた発光ダイオードにおける井戸層の数と発光強度との関係調べ、それに対する基板の影響をも調べた。

【0058】図11は、In_{0.01}Ga_{0.99}No_{0.99}As_{0.01}井戸層／In_{0.01}Ga_{0.99}N障壁層を含む発光層における井戸層の数と発光強度との関係を示している。図11中の発光強度は、任意強度（a r b. units）を表わしている。●印はGa_{0.99}N基板を用いた場合の発光強度を表わし、○印は従来のサファイア基板を用いた場合を表わしている。

【0059】図11から、従来のサファイア基板よりもGa_{0.99}N基板を用いることによって発光強度が向上することがわかる。これは、Ga_{0.99}N基板を用いたことよって障壁層中の貫通転位密度が減少してIn偏析が低減されたことによるIn_{0.01}Ga_{0.99}No_{0.99}As_{0.01}井戸層／In_{0.01}Ga_{0.99}N障壁層の界面急峻性の改善と、井戸層中のAsによる濃度分離および結晶系分離が低減された効果であると考えられる。

【0060】さらに、Ga_{0.99}N基板に成長させた発光ダイオード素子の発光強度は井戸層の数が1層以上で10層以下のときに強く、2層以上で10層以下であることがより好ましいことがわかる。また、発光スペクトルの

半値幅を調べたところ、Ga_{0.99}N基板に成長させた発光素子の発光半値幅は、従来のサファイア基板の発光素子に比べて30%以上低減していた。

【0061】なお、擬似Ga_{0.99}N基板における井戸層の数と発光強度の関係は、図11中のGa_{0.99}N基板の場合とほぼ同じであった。ただし、Ga_{0.99}N基板は、その貫通転位密度の低い領域と高い領域が混在しているもので、窒化物半導体基板を用いた場合に比べて発光素子の歩留まりが少し低下する。他方、擬似Ga_{0.99}N基板は、窒化物半導体基板に比べて大面積のものを安価に作製しやすいという利点がある。また、図11の関係はIn_{0.01}Ga_{0.99}No_{0.99}As_{0.01}井戸層／In_{0.01}Ga_{0.99}N障壁層に限らず、In_{0.01}Ga_{0.99}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z（0<a≤0.25；0<x+y+z≤0.15）井戸層／In_{0.01}Ga_{0.99}N障壁層（1×10⁻⁴≤b≤1.5×10⁻¹）障壁層を含む発光層であれば同様の効果を得ることが可能である。さらに、スーパーミネラセンダイオード素子において、図11と同様の効果が得られる。

【0062】（発光層の厚さについて）In_{0.99}Ga_{0.01}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z井戸層の厚さは0.4nm以上で20nm以下であることが好ましく、0.4nm以上で10nm以下であることがさらに好ましい。この井戸層の厚さが0.4nmよりも薄くなれば量子井戸効果によるキャリアの閉じ込め準位が高くなって発光効率が低下してしまいう可能性がある。また、井戸層の厚さが20nmよりも厚くなれば、界面の急峻性が悪化し始める。この理由については必ずしも明らかではないが、おそらく、In_{0.99}Ga_{0.01}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z井戸層中のV族元素におけるAs、P、および／またはSbの総和の組成比x+y+zが15%以下であつてもわずかにAs、P、またはSbによる濃度分離が起きていて、井戸層の厚さが増すにつれてその濃度分離の領域が徐々に拡大して井戸層の表面が荒れてしまったか、または結晶系分離が進んでしまったためではないかと思われる。In_{0.99}Ga_{0.01}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z井戸層の厚さが10nm以下であれば、As、P、またはSbによる濃度分離の影響がより小さくなり、その濃度分離が発光効率の減少を引き起こしにくくなるので好ましい。

【0063】他方、In_{0.99}Ga_{0.01}N障壁層の厚さは1nm以上で30nm以下であることが好ましく、1nm以上で15nm以下であることがさらに好ましい。この障壁層の厚さが1nmよりも薄くなれば十分にキャリアを閉じ込めることが難しくなる。また、障壁層の厚さが30nmよりも厚くなれば、界面の急峻性が低下し始める。この理由についても必ずしも明らかではないが、おそらく、In_{0.99}Ga_{0.01}N障壁層中のIII族元素におけるIn組成比aが15%以下であつてもわずかにInによる濃度分離が起きていて、障壁層の厚さが増すにつれてその濃度分離の領域が徐々に拡大して障壁層の表面が荒れてしまったか、または過剰な濃度分離が進行したため

ではないかと思われる。In_{0.99}Ga_{0.01}N障壁層の厚さが15nm以下になれば、界面急峻性が向上し得るので好ましい。

【0064】（実施例1）図1は、本発明の実施例1による窒化物半導体レーザ素子を模式的な断面図で示している。なお、本願のいくつかの図面において、同一の参照符号は同一部分または相当部分を表わしている。

【0065】図1の窒化物半導体レーザ素子は、C面（0001）n型Ga_{0.99}N基板100、Ga_{0.99}Nバッファ層101、n型Ga_{0.99}Nコンタクト層102、n型In_{0.07}Ga_{0.93}Nクラック防止層103、n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層104、n型Ga_{0.99}N光ガイド層105、発光層106、p型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nキャリアブロック層107、p型Ga_{0.99}N光ガイド層108、p型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層109、p型Ga_{0.99}Nコンタクト層110、n型電極111、p型電極112、およびSiO₂誘電体膜113を含んでいる。

【0066】このようなレーザ素子の作製においては、まずMOCVD（有機金属気相成長）装置内にn型Ga_{0.99}N基板100をセットし、V族元素用原料のNH₃（アモニア）とIII族元素用原料のTMGa（トリメチルガリウム）を用いて、比較的低温の550℃においてGa_{0.99}Nバッファ層101を厚さ100nmに成長させる。次に、1050℃の成長温度で上記原料にSiH₄を加え、n型Ga_{0.99}N層（Si不純物濃度：1×10¹⁸/cm³）102を3μm厚さに形成する。続いて、基板温度を700～800℃程度に下げ、III族元素原料のTMIn（トリメチルインジウム）を供給し、n型In_{0.07}Ga_{0.93}Nクラック防止層103を厚さ40nmに成長させる。再び、基板温度を1050℃に上げ、III族元素原料のTMAI（トリメチルアルミニウム）を用いて、0.8μm厚さのn型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層（Si不純物濃度：1×10¹⁸/cm³）104を成長させ、続いてn型Ga_{0.99}N光ガイド層（Si不純物濃度：1×10¹⁸/cm³）105を0.1μm厚さに成長させる。その後、基板温度を800℃に下げ、厚さ8nmのIn_{0.02}Ga_{0.98}N障壁層と厚さ4nmのIn_{0.02}Ga_{0.98}No_{0.98}P_{0.02}井戸層とが交互に積層された*

【0068】

【表1】

	In _{0.99} Ga _{0.01} As _x			
	a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1
発光層	x=0.005	x=0.004	x=0.001	x=0.003
光波長	380nm	400nm	410nm	420nm
	0.012	0.011	0.008	0.006
	0.016	0.015	0.011	0.009
	0.019	0.018	0.015	0.016
	0.025	0.024	0.021	0.026

【0069】

【表2】

	In _{0.99} Ga _{0.01} P _y			
	a=0.01	a=0.02	a=0.05	a=0.1
発光層	y=0.008	y=0.006	y=0.001	y=0.004
光波長	380nm	400nm	410nm	420nm
	0.02	0.018	0.013	0.01
	0.025	0.023	0.018	0.015
	0.031	0.029	0.023	0.025
	0.041	0.039	0.033	0.042

【0070】表1および表2からわかるように、In_{0.99}Ga_{0.01}N結晶中にAs、P、またはSbを含有させることによってIn組成比を低く抑制することができ、これは、In組成比を低く抑制することによって、Inが貫通転位周辺部に偏析することを抑制するようにも作用する。そして、井戸層中の

*発光層（多重量子井戸構造）106を形成する。この実施例では、発光層106は障壁層で開始して障壁層で終了する多重量子井戸構造を有し、3層（3周期）の量子井戸層を含んでいる。これらの障壁層と井戸層の成長の際には、それらの両方にSiH₄（Si不純物濃度：1×10¹⁸/cm³）が添加された。障壁層と井戸層との間または井戸層と障壁層との間に1秒以上で180秒以内の結晶成長中断期間を挿入してもよい。このことによって、各層の平坦性が向上し、発光半値幅が減少するので好ましい。

【0067】In_{0.99}Ga_{0.01}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z（0<a≤0.25；0<x+y+z≤0.15）井戸層において、As、P、またはSbの組成は、目的とする発光素子の発光波長（または発振波長）に応じて調整することができ、たとえば、井戸層としてInGa_{0.99}As系またはInGa_{0.99}P系の半導体を用いる場合に目的とする発光波長（450nm未満の発振波長）を得るためには、Inの組成比aに応じて、表1または表2に示された数値をAsまたはPの組成比xまたはyの値として採用すればよい。そうすれば、ほぼ目的とする発光波長を得ることができる。井戸層としてInGa_{0.99}Sb系の半導体を用いる場合には、そのV族元素中のSb含有率は約2%以下であることが好ましい。なぜならば、InGa_{0.99}Sb半導体がこれより高い濃度のSbを含めば、Sb含有領域の高い立方晶系と低い六方晶系とに結晶分離しやすくなるからである。

【0068】

【表1】

りが良好になる。
【0087】なお、レーザ共振器の帰還法としては、フ
アブリ・ペロー型に限られず、一般に知られているDF
B（分布帰還）型、DBR（分布ブラグ反射）型なども
用い得ることは言うまでもない。
【0088】フアブリ・ペロー共振器のミラー端面を形
成した後は、そのミラー端面にSiO₂とTiO₂の誘
電体膜を交互に蒸着し、70%の反射率を有する誘電体
多層反射膜を形成する。この誘電体多層反射膜として
は、SiO₂/Al₂O₃などの多層膜を用いることもで
きる。このようにして、窒化物半導体レーザチップが作
製される。

【0089】なお、前述のn型電極111はn型Ga_{0.9}N
基板100の裏面上に形成されたが、ドライエッチング
方法を利用してn型Ga_{0.9}N層102の一部を露出させて
その露出領域上にn型電極を形成してもよい（たとえ
ば図4参照）。

【0090】次に、上述のような半導体レーザチップを
パッケージに実装する方法について述べる。高密度記録

用光ディスクに適した青色（波長400〜410nm）
の高出力（30mW以上）レーザチップとして用い
る場合、放熱対策に注意を払わなければならない。た
とえば、Inはんんだ材を用いて、半導体接合を上側にし
てもよいが下側にチップをパッケージ本体に接続する
ことが好ましい。また、パッケージ本体やヒートシンク
部に直接にチップを取付けるのではなくて、Si、Al
N、ダイヤモンド、Mo、CuW、BN、Au、Cu、
またはFeなどのサブマウントを介して接続させてもよ
い。以上のようにして、本発明による窒化物半導体レー
ザ素子およびレーザ装置を作製することができる。

【0091】（実施例2）実施例2においては、図1の
Ga_{0.9}N基板100を図2または図3（b）の擬似Ga_{0.9}N
基板に置き換え、さらに図4に示されているようにn型
Ga_{0.9}Nコンタクト層102の部分的な露出領域上にn型
電極111を形成した以外は、実施例1の場合と同様で
ある。すなわち、以下においては、図2の擬似Ga_{0.9}N基
板200と図3（b）の擬似Ga_{0.9}N基板200aとの2
種類の擬似Ga_{0.9}N基板が説明される。

【0092】図2の擬似Ga_{0.9}N基板200は、種基板2
001、低温パツファ層202、n型Ga_{0.9}N膜203、成
長抑制膜204、およびn型Ga_{0.9}N厚膜205を含んで
いる。種基板201は、n型Ga_{0.9}N厚膜205を成長さ
せるための基礎部分として使用される。また、成長抑制
膜とは、窒化物半導体膜が直接にはその上に結晶成長し
ない膜を意味する。このような擬似Ga_{0.9}N基板は、図2
で示された構成を有するものに限られず、少なくとも種
基板と成長抑制膜を含んでGa_{0.9}N厚膜が形成されてい
るものであればよい。

【0093】図3の擬似Ga_{0.9}N基板200aは、種基板

201、低温パツファ層202、第1のn型Ga_{0.9}N膜2

よいし、そのクラック防止層自体を省略することもでき
る。しかしながら、クラッド層104とGa_{0.9}N基板10
0との間の格子不整合が大きくなる場合には、InGa
Nクラック防止層103を挿入する方が好ましい。

【0077】本実施例の発光層106は障壁層で開始し
て障壁層で終了する井戸層／障壁層の繰返し構造を有し
ていたが、井戸層が始まって井戸層で終了する繰返し構
造を有していてもよい。さらに、発光層106中の井戸
層の数は前述の3層に限られず、10層以下であれば低
いしきい値電流密度で室温連続レーザ発振が可能にな
る。特に、井戸層数が2層以上で6層以下のとときに、し
きい値電流密度が低くなって好ましい（図10参照）。

【0078】本実施例の発光層では井戸層と障壁層の両
方に1×10¹⁸/cm³のSiが添加されたが、障壁層
のみに不純物が添加されてもよいし、両方ともに不純物
の添加が省略されてもよい。ただし、井戸層と障壁層の
いずれにも不純物が添加されなければ、前述の項目（発
光層中への不純物の添加について）において述べられた
効果が得られない。

【0079】本実施例のp型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nキャリア
ブロック層107においてはAl組成比が0.2以外の
値であってもよいし、このキャリアブロック層自体が省
略されてもよい。しかしながら、キャリアブロック層1
07を設けた方が、レーザ発振しきい値電流密度が低く
なる。これは、キャリアブロック層107が発光層10
6中にキャリアを閉じ込める働きを有するからである。
キャリアブロック層107中のAl組成比が高いこと
は、キャリアの閉じ込め効果が強くなる点で好ましい。
また、キャリアの閉じ込め効果が保持される範囲内でA
l組成比を小さくすれば、キャリアブロック層内のキャ
リア移動度が大きくなり、電気抵抗が低くなる観点から
好ましい。さらに、キャリアブロック層107は、Al
を含んでいるので、発光層106中のInと、As、P
および／またはSbとがその結晶中から抜け出ることを
防止するように作用するので好ましい。

【0080】本実施例ではn型クラッド層104とp型
クラッド層109としてAl_{0.1}Ga_{0.9}N結晶が用いら
れたが、Alの組成比が0.1以外のAlGa_{0.9}N系3元
結晶が用いられてもよい。Alの混晶比を高くすれば、
発光層106とのエネルギーギャップ差および屈折率差が
大きくなり、キャリアや光が発光層内に効率よく閉じ込
められ、レーザ発振しきい値電流密度の低減を図ること
ができる。また、キャリアおよび光の閉じ込め効果が保
持される範囲内でAl組成比が小さくされれば、クラッ
ド層内でのキャリア移動度が大きくなり、発光素子の動
作電圧を低くすることができ

【0081】AlGa_{0.9}Nクラッド層の厚さに関しては、
0.7〜1.0μmの範囲内にあることが好ましい。こ
の厚さにおいて、垂直モードの単峰化と光閉じ込め効
率が高まり、レーザ素子の光学特性の向上としきい値電

【0076】本実施例のIn_{0.07}Ga_{0.93}Nクラック防
止層103はそのIn組成比が0.07以外であっても

In偏析（In濃度分離）の抑制は、発光効率を向上さ
せるように働く。
【0071】発光層106を形成した後は、基板を再
び1050℃まで昇温して、厚さ20nmのp型Al_{0.1}
Ga_{0.9}Nキャリアブロック層107、厚さ0.1μ
mのp型Ga_{0.9}N光ガイド層108、厚さ0.5μmのp
型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層109、および厚さ0.
1μmのp型Ga_{0.9}Nコンタクト層110を順次成長させ
る。なお、p型不純物としては、EtCPz₂Mg（ビス
エチルシクロペンタジエニルマグネシウム）を利用して
5×10¹⁹〜2×10²⁰/cm³の濃度でMgが添加さ
れ得る。

【0072】p型Ga_{0.9}Nコンタクト層110におけるp
型不純物濃度は、p型電極112との接合面に近づくに
従って高められることが好ましい。そうすれば、p型電
極との間のコンタクト抵抗がより低減され得る。また、
p型層内におけるp型不純物であるMgの活性化を防い
でる残留水素を除去するために、p型層の成長中に微量の
酸素を混入させてもよい。

【0073】p型Ga_{0.9}Nコンタクト層110の成長後、
MOCVD装置のリアクタ内の全ガスを窒素キャリアガ
スとNH₃に替えて、60℃/分の冷却速度で温度を降
下させる。基板温度が800℃に低下した時点でNH₃
の供給を停止し、その800℃の基板温度を5分間維持
してから室温まで冷却させる。なお、このような一時的
な基板の保持温度は650℃から900℃の間が好まし
く、保持時間は3分から10分の範囲内であることが好
ましい。また、その保持温度から室温までの冷却速度
は、30℃/分以上であることが好ましい。

【0074】こうして形成された成長膜の表面をラマン
測定によって評価したところ、従来の窒化物半導体膜で
利用されているp型アニールを行なわなくても、成長直
後において既にp型の特性を示していた（Mgが活性化
していた）。また、p型電極112を形成したときに、
そのコンタクト抵抗も低減していた。これに加えて従来
のp型アニールをも組合せれば、Mgの活性化がより向
上することは言うまでもない。

【0075】なお、本実施例における比較的低温で形成
された低温Ga_{0.9}Nパツファ層101は低温Al_{0.9}Ga_{0.1}N
パツファ層（0≤x≤1）であってもよく、このパツ
ファ層自体が省略されてもよい。しかしながら、現在商
業的に供給されつつあるGa_{0.9}N基板はその表面モホロジ
ーが好ましくないもので、低温Al_{0.9}Ga_{0.1}Nパツファ層
を挿入した方が表面モホロジーが改善されるので好まし
い。ここで、低温パツファ層とは、約450℃〜600
℃の成長温度で形成されたパツファ層を意味する。この
ような比較的低温で成長させられたパツファ層は、多結
晶または非晶質である。

【0076】本実施例のIn_{0.07}Ga_{0.93}Nクラック防
止層103はそのIn組成比が0.07以外であっても

な縦断面図が示されている。

【0107】図6の発光ダイオード素子は、C面(0001)を有するn型GaN基板600、低温GaNバッファ層601(膜厚100nm)、n型GaN層602(膜厚3μm、Si不純物濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$)、発光層603、p型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nキャリアブロック層604(膜厚20nm、Mg不純物濃度 $6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$)、p型GaNコンタクト層605(膜厚0.1μm、Mg不純物濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$)、透光性電極606、p型電極607、およびn型電極608を含んでいる。なお、このような窒化物半導体発光ダイオード素子は、実施例1の場合と同様の製造方法で作製することができる。

【0108】本実施例のn型電極608としては、n型GaN基板600の裏面側からHf/Auの順の積層が形成された。この他に、n型電極材料としては、Ti/Al、Ti/Mo、Hf/Alなどを用いることもできる。特に、n型電極にHfを用いることは、その電極のコンタクト抵抗が下がるので好ましい。また、本実施例のn型電極608はn型GaN基板600の裏面側に形成されたが、図7に示されているように、ドライエッチングを利用した部分的なエッチングによってエピソードのp型電極側からn型GaNコンタクト層602の一面を露出させ、その露出部にn型電極608を形成してもよい。

【0109】他方、p型コンタクト層605上には、厚さ7nmのPd透光性電極606を形成し、その上にp型電極607としてAuが蒸着された。なお、この透光性電極材料として、たとえばNi、Pd/Mo、Pd/Pt、Pd/Au、Ni/Auなどを用いてもよい。

【0110】最後に、n型GaN基板600の裏面側からスクライバを用いてチップ分割が行なわれた。スクライバを基板の裏面側から行なうのは、スクライブによる削りかすが光材出面となる透光性電極側に付着しないようにするためである。直交する2方向のスクライブ方向のうちで、一方の方向は窒化物半導体基板のへき開面に平行になるようにチップ分割を行なった。このことにより、チップ分割時におけるチップピング、クラッキングなどによるチップ形状の異常を防止し、ウェハあたりの歩留りを向上させることができる。以上のようにして、本発明による窒化物半導体発光ダイオード素子を作製することができる。

【0111】なお、窒化物半導体(GaN)基板600の代わりに、実施例2で説明された擬似GaN基板が用いられてもよい。そのような擬似GaN基板上に成長させられた窒化物半導体発光ダイオード素子においても、その特性は窒化物半導体基板上のダイオード素子とほぼ同じである。ただし、擬似GaN基板では、貫通転位密度の低い領域と高い領域が混在しているので、窒化物半導体基板に比べて発光素子の歩留りが少し低下する。他

造条件は、実施例1の場合と同様である。ただし、そのパッケージ実装については、種基板の熱伝導率が低い(たとえばサファイア基板)場合には、半導体接合を下にして実装することが好ましい。またレーザダイオードは、図4に示されたリッジストライプ部1Aが、少なくとも図2中の破線部206と207および図3(b)中の破線部208と209を含まないように形成される。【0102】なお、低温バッファ層101は低温Al_xGa_{1-x}N($0 \leq x \leq 1$)バッファ層であつてもよく、その低温バッファ層自体が省略されてもよい。しかしながら、擬似GaN基板の表面モホロジーが良好でない場合には、低温Al_xGa_{1-x}Nバッファ層を挿入した方が表面モホロジーを改善し得る点で好ましい。

【0103】(実施例3)実施例3においては、実施例1の光ガイド層の材料が種々に変えられた。実施例1ではn型光ガイド層105とp型光ガイド層108の両方がGaNで形成されていたが、それらのGaN層の素原子の一部がAs、P、またはSbのいずれかで置換されてもよい。すなわち、GaN_{1-x}PyS_zNi_{1-y-z}($0 \leq x \leq 0.03$; $0 \leq y \leq 0.06$; $0 \leq z \leq 0.01$; $x+y+z \neq 0$)の光ガイド層を用いることができる。

【0104】従来のAlGaNクラッド層/GaN光ガイド層では、たとえクラッド層中のAl含有量を増大させたとしても、これらの互いの層の屈折率差が小さく、逆に格子不整合が増加してクラッドの発生や結晶性の低下を招く。他方、AlGaNクラッド層とGaNAsP Sb光ガイド層との組合せの場合、As、P、またはSbによるバンドギャップにおける非常に大きなボウイング効果のために、従来に比べてわずかな格子不整合でエネルギーバンドギャップ差が大きくなるとともに屈折率差も大きくなる。このことよって、窒化物半導体レーザダイオード素子においてレーザ光を効率よく閉じ込めることができ、垂直横モード特性(単峰化)が向上する。

【0105】GaN_{1-x}PyS_zNi_{1-y-z}($0 \leq x \leq 0.03$; $0 \leq y \leq 0.06$; $0 \leq z \leq 0.01$; $x+y+z \neq 0$)光ガイド層における組成比率に関しては、その光ガイド層が発光層中の障壁層に比べてエネルギーバンドギャップが大きくなるようにx、y、およびzの組成比を調整すればよい。たとえば、青紫色レーザ(波長410nm)素子中のGaN_{1-x}As_x光ガイド層の場合にはAsの組成比率xが0.02以下、GaN_{1-y}Py光ガイド層の場合にはPの組成比率yが0.03以下、そしてGaN_{1-z}Sb_z光ガイド層の場合にはSbの組成比率zが0.01以下に調整される。なお、この実施例3における発光層に関する他の条件は、実施例1の場合と同様である。

【0106】(実施例4)実施例4は窒化物半導体発光ダイオード素子に関するものである。図6において、この実施例4の窒化物半導体発光ダイオード素子の模式的

(ただし、六方晶系が維持されることが条件である)。さらに、Al_{1-x}Ga_xIn_zN膜中には、Si、O、C、S、C、Ge、Zn、Cd、Mg、および/またはBeがドーピングされてもよい。n型窒化物半導体膜としては、これらのドーピング材のうちのSi、O、Cが特に好ましい。

【0098】種基板201の具体例としては、C面、M面、A面、もしくはR面を主面として有するサファイアを用いることができ、この他にもGaAs、ZnO、MgO、スピネル、Ge、Si、6H-SiC、GaN、4H-SiC、または3C-SiCなどが用いられ得る。また、成長抑制膜204の具体例としては、SiO₂、Si₃N₄、TiO₂、もしくはAl₂O₃などの誘電体膜、またはタンングステンなどの金属膜が用いられ得る。また、図2に示された成長抑制膜204の位置に、その代りに空洞部が設けられてもよい。n型GaN厚膜205中に空洞部が設けられれば、その空洞部の上方では結晶歪が緩和され、結果的に発光素子の発光効率の向上に寄与するので好ましい。

【0099】種基板201として導電性のSiCやSiが用いられる場合には、図1に示されているように、基板の裏面側にn型電極を形成してもよいことは言うまでもない。ただし、その場合には低温バッファ層202の代わりに高温バッファ層を用いる必要がある。ここで、高温バッファ層とは、少なくとも700℃以上の温度で堆積されたバッファ層を意味する。また、高温バッファ層は少なくともAlを含んでいなければならない。なぜならば、それがAlを含んでいなければ、SiCまたはSiの基板上に結晶性の良好な窒化物半導体膜を成長させることができないからである。最も好ましい高温バッファ層として、InAlNが用いられ得る。

【0100】本実施例の種基板の主面として用いられる面方位は、C面(0001)、A面(11-20)、R面(1-102)、M面(11-100)、または(1-101)面を用いることができる。また、これらの面方位から2°以内のオフ角度を有する基板主面であれば、その表面モホロジーが良好である。

【0101】次に、擬似GaN基板を用いた窒化物半導体発光素子(レーザダイオード)について、図4を参照して説明する。図4の発光素子は、基板300、低温GaNバッファ層101、n型GaNコンタクト層102、n型In_{0.01}Ga_{0.93}Nクラッド防止層103、n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層104、n型GaN光ガイド層105、発光層106、p型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nキャリアブロック層107、p型GaN光ガイド層108、p型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラッド層109、p型GaNコンタクト層110、n型電極111、p型電極112、およびSiO₂誘電体膜113を含んでいる。ここで、基板300としては、前述の擬似GaN基板が用いられる。このレーザダイオードのその他の詳細な製

03a、第2のn型GaN膜203bを含んでいる。ここで、図3(a)は擬似GaN基板200aを作製する途中の工程を表し、図3(b)はその完成図を表している。

【0094】図3(a)に示されているように、まず第1のn型GaN膜203aが低温バッファ層202上に積層された後に、ドライエッチング法またはウェットエッチング法によってその第1のn型GaN膜の表面を溝状に加工する。その後、種基板が再び結晶成長装置内へ搬送され、第2のn型GaN膜203bを積層し、こうして擬似GaN基板200aを完成させる(図3(b)参照)。なお、図3(a)では第1のn型GaN膜203の厚さの途中までしか溝を形成していないが、低温バッファ層202または種基板201に至る深さまで溝を形成してもよい。

【0095】こうして作製された擬似GaN基板200または200a上に窒化物半導体膜を成長させれば、その窒化物半導体膜の貫通転位密度(エッチピット密度で約 $7 \times 10^7/\text{cm}^2$ 以下)が、サファイア基板やSiC基板上に成長させられた窒化物半導体膜の貫通転位密度(エッチピット密度で約 $4 \times 10^8/\text{cm}^2$ 以上)に比べて低くなる。ただし擬似GaN基板は成長抑制膜または溝の形成位置に依存して貫通転位密度の低い領域と高い領域が混在するので、窒化物半導体基板に比べて発光素子の歩留りが低くなる。他方、擬似GaN基板は、窒化物半導体基板に比べて安価に大面積のものが作製される点で好ましい。

【0096】貫通転位密度の低い領域は、図2においては結晶成長抑制膜204の幅の中央直上206と成長抑制膜204が形成されていない部分(丘)の幅の中央直上208と溝が形成されていない部分(丘)の幅の中央直上209とを除く領域である。すなわち、図2中の破線206と207の間の中央付近および図3(b)中の破線208と209の間の中央付近において転位密度が低く、破線206、207、208、および209の部分では逆に貫通転位密度が高い。したがって、擬似GaN基板上に発光素子を形成する場合は、上述の貫通転位密度の低い領域上に形成すればよい。

【0097】なお、上述のn型GaN厚膜205、第1のn型GaN膜203a、第2のn型GaN膜203bの材料はGaNに限られず、Al_{1-x}Ga_xIn_zN($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 1$; $x+y+z=1$)を用いることができる。窒化物半導体レーザの場合、垂直横モードの単峰化のためにはクラッド層よりも屈折率の低い層がそのクラッド層の外側に接している必要がある。AlGaNを用いることはこの観点から好ましい。また、Al_{1-x}Ga_xIn_zN($0 \leq x \leq 1$; $0 \leq y \leq 1$; $0 \leq z \leq 1$; $x+y+z=1$)の素原子のうちで約10%以下が、As、B、またはSbで置換されてもよい

方、擬似GaN基板は、窒化物半導体基板に比べて安価に大面積のものが作製され得るという利点を有している。

【0112】擬似GaN基板の種基板が絶縁性である場合は、図7に示されているように、基板の片面側においてn型電極とp型電極の双方を形成すればよい。図7の発光ダイオード素子は、基板300、低温GaNパッド層601、n型GaNコンタクト層602（膜厚3 μm 、Si不純物濃度 $1 \times 10^{18}/\text{cm}^3$ ）、発光層603、p型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nキャリアブロック層604（膜厚20nm、Mg不純物濃度 $6 \times 10^{19}/\text{cm}^3$ ）、p型GaNコンタクト層605（膜厚0.1 μm 、Mg不純物濃度 $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ ）、透光性電極606、p型電極607、n型電極608、および誘電体膜609を含んでいる。ここで、基板300としては、擬似GaN基板が用いられている。

【0113】（実施例5）実施例5では、本発明による発光層を窒化物半導体スーパーミネルセントダイオード素子に適用したことを除けば、実施例1から4の場合と同様である。この発光素子の発光強度についても、発光ダイオード素子と同様であった（図11参照）。

【0114】（実施例6）実施例6においては、実施例1～5における発光層中の井戸層と障壁層に不純物Siの代わりに $1 \times 10^{20}/\text{cm}^3$ のCが添加された。このように、井戸層と障壁層において不純物Siの代わりにCを用いた場合にも同様の効果が得られた。

【0115】（実施例7）実施例7においては、実施例1～5における発光層中の井戸層と障壁層に不純物としてSiの代わりに $1 \times 10^{16}/\text{cm}^3$ のMgが添加された。このように、井戸層と障壁層において不純物Siの代わりにMgを用いた場合にも同様の効果が得られた。

【0116】（実施例8）実施例8では、本発明による窒化物半導体レーザが光学装置に適用された例について説明する。

【0117】本発明における井戸層には、少なくともAs、P、またはSbのいずれかが含まれている。これらの元素が井戸層中に含まれることによって、井戸層中の電子とホールの有効質量を小さくすることができ、それらの移動度を大きくすることができる。電子とホールの有効質量が小さいことは少ない電流注入量でレーザ発振のためのキャリア反転分布が得られることを意味し、電子とホールの移動度が大きいことは発光層中で電子とホールが発光再結合によって消滅しても新たな電子とホールが拡散によって高速で注入され得ることを意味する。すなわち、現在報告されているような井戸層内にAs、P、またはSbのいずれをも含有しないInGaN系窒化物半導体レーザ素子に比べて、これらの元素を含む井戸層を利用すればしきい値電流密度が低くかつ自励発振特性に優れた（雑音特性に優れた）半導体レーザを作製できると考えられた。しかし、InGaNAsPSb井

戸層/InGaN障壁層を含む窒化物半導体発光素子においては、前述のように、InGaN障壁層中のInによる貫通位周辺部の偏析効果によってその障壁層上の井戸層中にAs、PまたはSbの偏析を生じさせ、そのことによって濃度分離または結晶系分離による結晶性の低下が生じるとともに井戸層と障壁層との間の界面急峻性が損なわれていた。したがって、従来の技術では井戸層がAs、P、またはSbを含んでいても発光素子における十分な特性改善が得られなかった。

【0118】本発明では、InGa_{1-a}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z ($0 < a \leq 0.25$; $0 < x + y + z \leq 0.1$) 5) 井戸層/InbGa_{1-b}N ($1 \times 10^{-4} \leq b \leq 1.5 \times 10^{-1}$) 障壁層を含む発光層を窒化物半導体基板または擬似GaN基板上で成長させることによって、As、P、またはSbによる濃度分離および結晶系分離を低減するとともに発光層内における井戸層と障壁層との界面急峻性を改善することができた。このことによって、発光半値幅の低減による発光強度の向上と多重量子井戸構造の作製が可能になり、半導体レーザのしきい値電流密度とそれに付随する高出力かつ高寿命を実現するとともに、雑音特性の優れた半導体レーザを作製することが可能である。たとえば、本発明によって青紫色（400～410nm）の発振波長の窒化物半導体レーザを作製すれば、現在報告されているInGaN系窒化物半導体レーザに比べてレーザ発振しきい値電流密度が低く、レーザ光中の自然放光が減少して雑音にも強い半導体レーザを得ることが可能である。また、そのようなレーザ素子は高温雰囲気中でも高出力（50mW）で安定して動作するので、高密度記録再生用光ディスクに適したレーザ素子である。

【0119】図8において、本発明によるレーザ素子1を含む光学装置の一例として、光ピックアップ装置2を含む光ディスク情報記録再生装置が模式的なブロック図で示されている。この光学情報記録再生装置において、レーザ光3は入力情報に応じて光変調器4で変調され、走査ミラー5およびレンズ6を介してディスク7上に記録される。ディスク7は、モータ8によって回転せられる。再生時にはディスク7上のピット配列によって光学的に変調された反射レーザ光がビームスプリッタ9を介して検出器10で検出され、これによって再生信号が得られる。これらの各要素の動作は、制御回路11によって制御される。レーザ素子1の出力については、通常は記録時に30mWであり、再生時には5mW程度である。

【0120】本発明によるレーザ素子は上述のような光ディスク記録再生装置に利用され得るのみならず、レーザプリンタ、バーコードリーダなどに利用し得る。

【0121】（実施例9）実施例9においては、本発明による発光層を利用して作製した窒化物半導体発光ダイオードを含む発光装置（たとえば、表示装置、白色光源

装置等）について説明する。

【0122】本発明による発光層に含まれているAs、P、またはSbは、Inと同様に井戸層のパンドギャップエネルギーを小さくする働きがある。したがって、従来からもAs、P、またはSbを井戸層に含有させることによつて井戸層のIn組成比を抑制できるので好ましいと考えられていた。しかしながら、InGaNAsPSb井戸層/InGaN障壁層を含む窒化物半導体発光素子では、以前に述べたように、InGaN障壁層中の貫通位周辺部におけるInの偏析効果によつてその障壁層上の井戸層中にAs、P、またはSbの偏析を生じさせ、そのことによって濃度分離または結晶系分離による結晶性の低下と、井戸層と障壁層との間の界面急峻性の低下を招いていた。そのため、As、P、またはSbを井戸層に添加することの優位性が十分には活かされていなかった。

【0123】しかし、本発明では、InGa_{1-a}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z ($0 < a \leq 0.25$; $0 < x + y + z \leq 0.15$) 井戸層/InGaN障壁層を含む発光層を窒化物半導体基板または擬似GaN基板上で成長させることによって、As、P、またはSbによる濃度分離や結晶系分離を低減して発光層中の井戸層と障壁層との間における急峻性の改善をすることができた。このことによって、発光半値幅の低減による発光強度の向上と良好な界面急峻性を有する多重量子井戸構造の作製が可能になり、色むらの少ない短波長の発光ダイオードまたはスーパーミネルセントダイオードを得ることができ（表1参照）。

【0124】また、発光波長が380～430nmの領域にある本発明の発光ダイオードに蛍光塗料を塗布することによって白色光源として利用することも可能である。このような白色光源を用いることによって、従来の液晶ディスプレイに用いられてきたハロゲン光源に代わって、低消費電力で高輝度のバックライトの実現が可能となる。これは、携帯ノートパソコンや携帯電話におけるマン・マシンインターフェイスの液晶ディスプレイ用バックライトとしても利用することができ、小型で高鮮明な液晶ディスプレイを提供することができ。

【0125】

【発明の効果】以上のように、本発明によれば、InGa_{1-a}Ni_{1-x-y-z}As_xPySb_z ($0 < a \leq 0.25$; $0 < x + y + z \leq 0.15$) 井戸層/InbGa_{1-b}N ($1 \times 10^{-4} \leq b \leq 1.5 \times 10^{-1}$) 障壁層を含む窒化物半導体発光層を窒化物半導体基板または擬似GaN基板上で成長させることによって、井戸層中の濃度分離および結晶系分離を低減して井戸層と障壁層との間の界面急峻性を改善して発光効率の高い窒化物半導体発光素子を提供することができるとともに、その発光素子を含む種々の光学装置を提供することもできる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 本発明による窒化物半導体レーザ素子構造の一例を示す模式的な断面図である。

【図2】 擬似GaN基板の一例を示す模式的な断面図である。

【図3】 擬似GaN基板の他の例における作製工程を示す模式的な断面図である。

【図4】 本発明による窒化物半導体レーザ構造の他の例を示す模式的な断面図である。

【図5】 図1のレーザ構造を含むウェハのチップ分割を図解する模式的な上面図である。

【図6】 本発明による発光ダイオード構造の一例を示す模式的な断面図である。

【図7】 本発明による発光ダイオード構造の他の例を示す模式的な断面図である。

【図8】 本発明による発光素子を含む光ディスク装置を示す模式的なブロック図である。

【図9】 窒化物半導体基板または擬似GaN基板上で成長させられた発光層中の障壁層におけるIn組成比に依存するIn相分離の度合と発光層の発光強度とを示すグラフである。

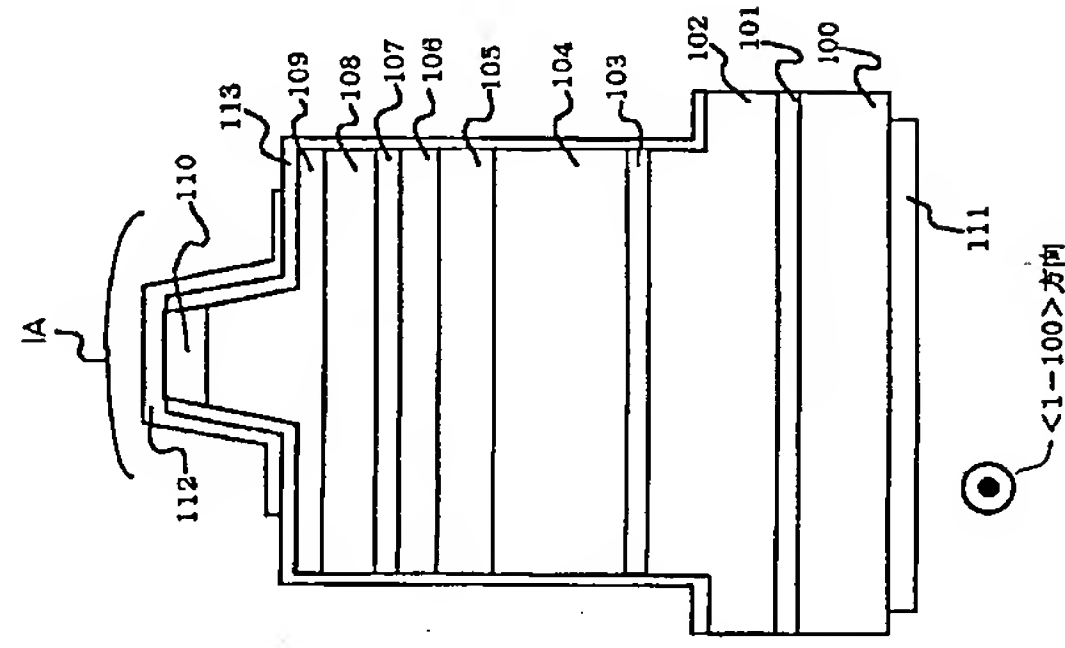
【図10】 本発明によるレーザダイオードにおける井戸層の数としきい値電流密度との関係を示すグラフである。

【図11】 本発明による発光ダイオードにおける井戸層の数と発光強度との関係を示すグラフである。

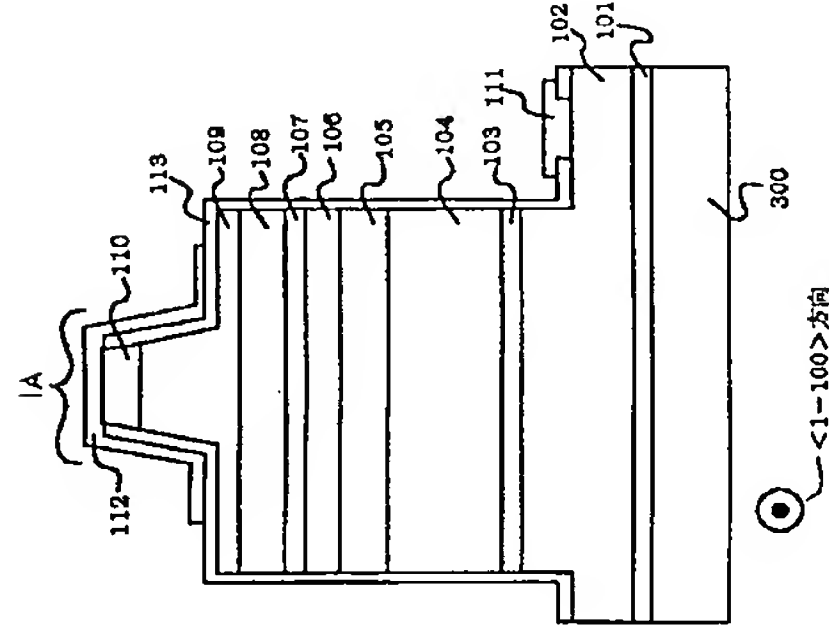
【符号の説明】

100 n型GaN基板、101 GaNパッド層、102 n型GaN（コンタクト）層、103 n型In_{0.07}Ga_{0.93}Nクラック防止層、104 n型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラック層、105 n型GaN光ガイド層、106 発光層、107 p型Al_{0.2}Ga_{0.8}Nキャリアブロック層、108 p型GaN光ガイド層、109 p型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nクラック層、110 p型GaNコンタクト層、111 n型電極、112 p型電極、113 誘電体膜、200擬似GaN基板、200a 擬似GaN基板、201 種基板、202 低温パッド層、203 n型GaN膜、203a 第1のn型GaN膜、203b第2のn型GaN膜、204 成長抑制膜、205 n型GaN厚膜、206成長抑制膜の幅の中央直上部、207 成長抑制膜が形成されていない部分の幅の中央直上部、208 溝の幅の中央直上部、209 溝が形成されていない部分（丘）の幅の中央直上部、300 基板、600 n型GaN基板、601低温GaNパッド層、602 n型GaN層、603 発光層、604 p型Al_{0.1}Ga_{0.9}Nキャリアブロック層、605 p型GaNコンタクト層、606 透光性電極、607 p型電極、608 n型電極、609 誘電体膜。

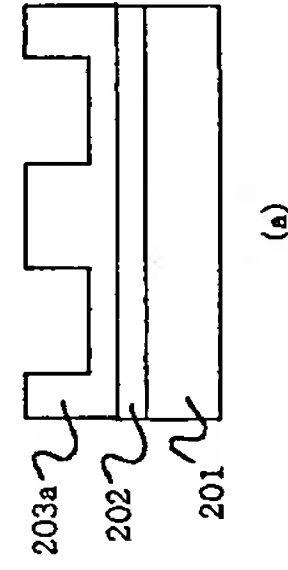
【図1】



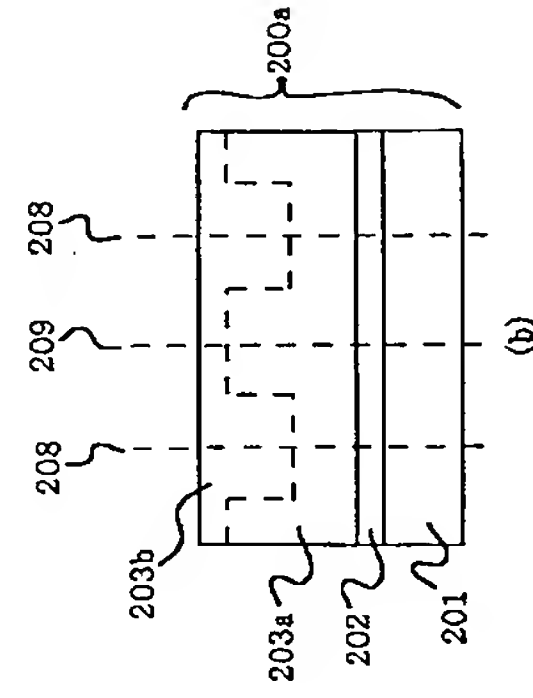
【図4】



【図3】

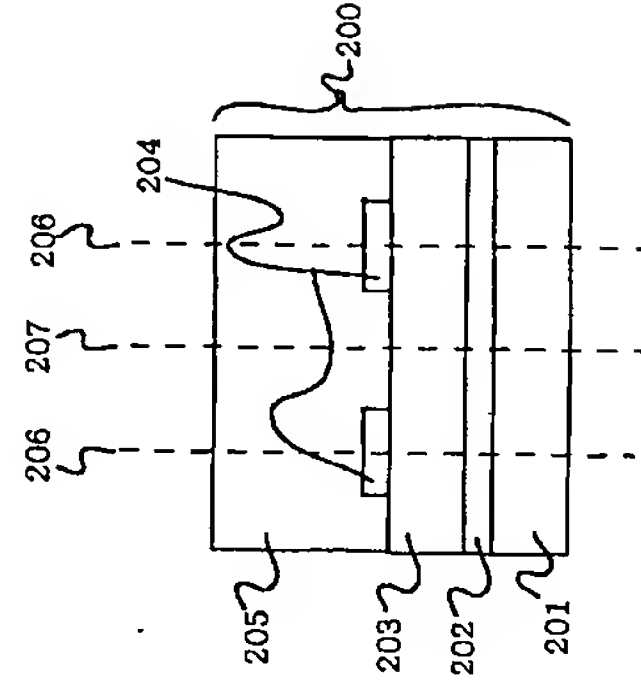


(a)

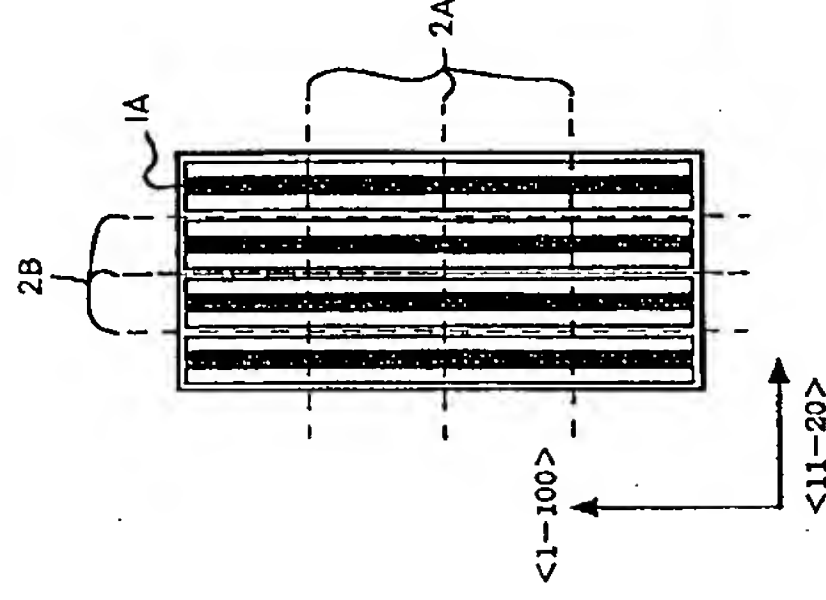


(b)

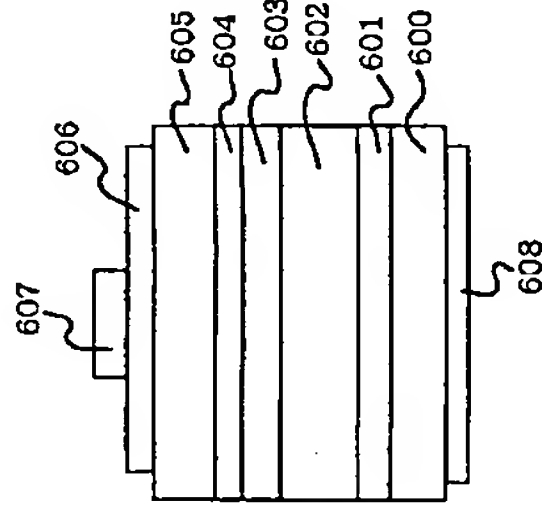
【図2】



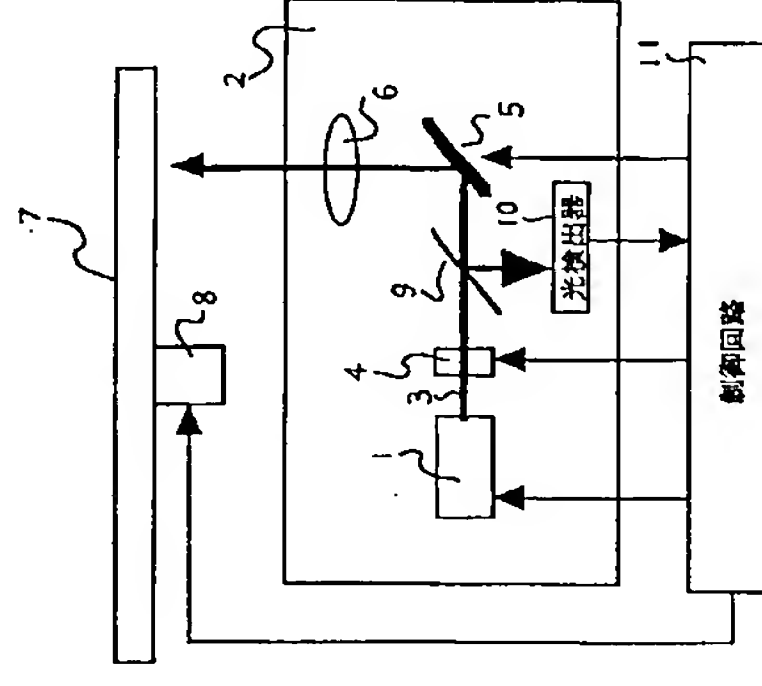
【図5】



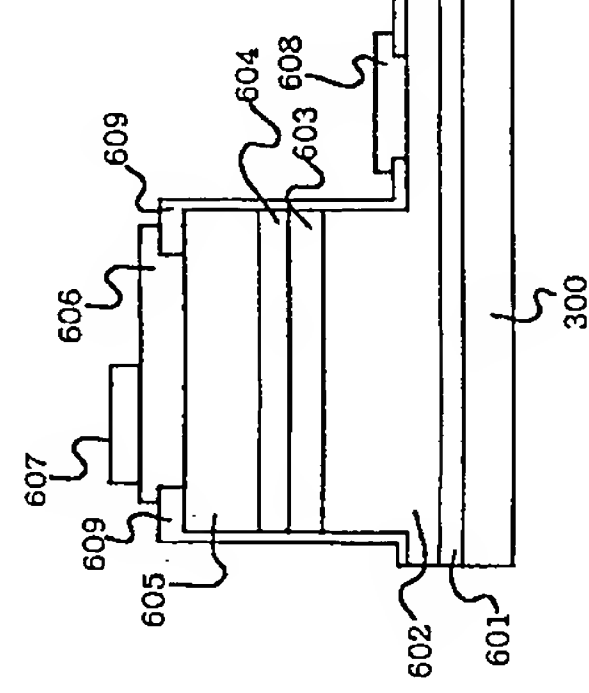
【図6】



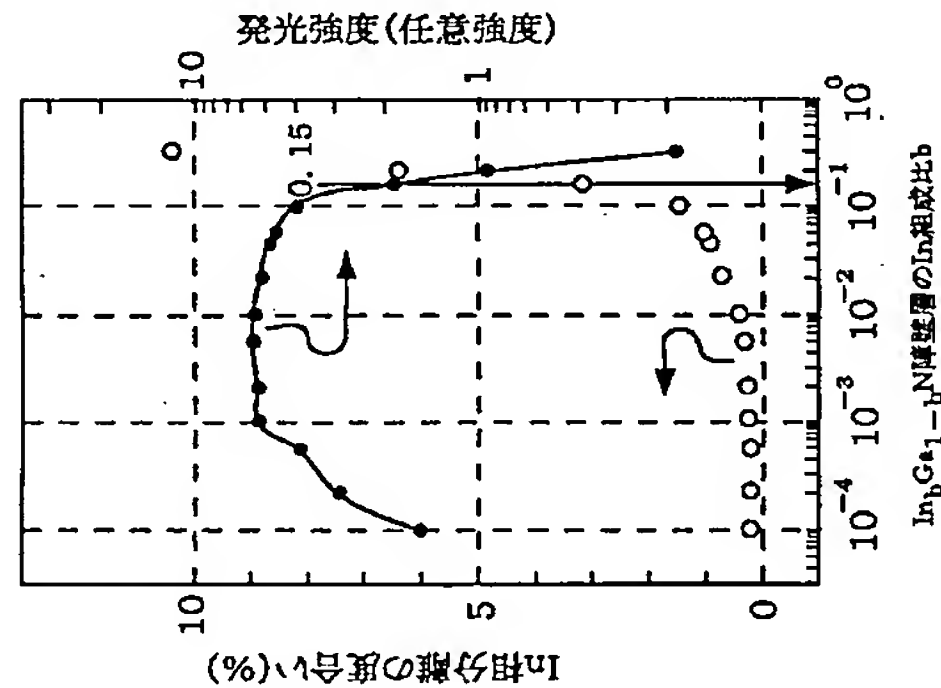
【図8】



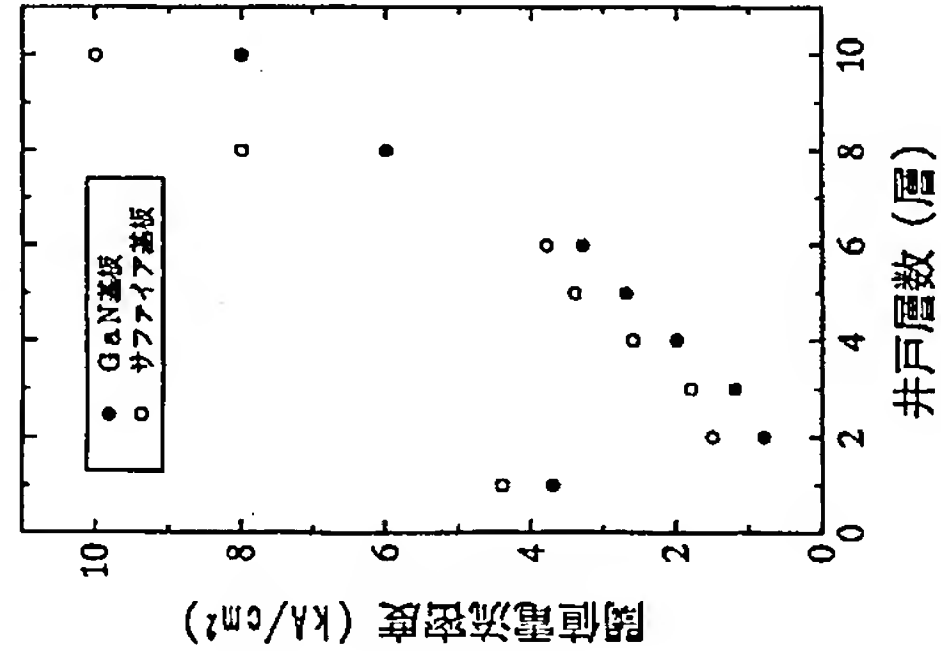
【図7】



【図9】



【図10】



フロントページの続き

Fターム(参考) 5F041 A03 CA04 CA05 CA34 CA40
CA65
5F073 A074 A083 BA04 CA07 CB02
CB05 CB20 DA05 DA22 DA24
DA32 DA33 EA07 EA23 FA01
FA13 GA02 GA12

【図11】

